

Emisión de luminiscencia estimulada térmicamente en monocristales mixtos KCl-KBr:Pb^{2+} , KCl:Pb^{2+} y KBr:Pb^{2+} expuestos a dosis bajas

E. Cruz-Zaragoza¹, S. Ramos B.¹, R. Meléndrez A.², V. Chernov², T.M.Piters², M. Barboza-Flores², J. Hernández A.³, H. Murrieta S.³

¹Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, A. P. 70-543, México 04510 D.F., México

²Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, A.P.5-88 Hermosillo, Sonora

³Instituto de Física UNAM, A.P.20-364, México 01000 D.F., México

Resumen.

Se reporta el comportamiento de soluciones sólidas de cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{KBr}_x$ dopados con plomo divalente que fueron expuestos a la radiación gamma. Las mezclas de KCl-KBr fueron variadas, con x equivalentes a 2, 50, 65 y 85 %, incluyendo los extremos KCl:Pb^{2+} y KBr:Pb^{2+} ; se mantuvo una concentración de plomo divalente entre 20 y 40 ppm en la red cristalina. La producción de los defectos generados por la radiación han sido correlacionados con el incremento en las curvas de brillo en función de la dosis recibida por el cristal mixto dopado (1). Se ha usado estimulación térmica (TL) para obtener la luminiscencia del cristal en función de la dosis hasta 130 Gy con gammas de cobalto-60. Los resultados muestran que este material cristalino mixto de composición variada, responde adecuadamente a bajas dosis lo que indica que sería un buen detector de la radiación ionizante. Los resultados se han correlacionado con las propiedades ópticas de este cristal mixto dopado, sin embargo se ha encontrado que existe una pérdida importante de la luminiscencia dependiendo de la cantidad del halógeno presente en el cristal mixto.

(1). E.Cruz-Zaragoza, R.Meléndrez, V.Chernov, M.Barboza-Flores, T.M.Piters, J.Hernández A, H.Murrieta. *Thermoluminescence properties of $\text{KCl}_{1-x}\text{KBr}_x\text{:Pb}^{2+}$ mixed crystals*. Por publicarse en Radiation Protection Dosimetry (2002).

Correo: ecruz@nuclecu.unam.mx

Introducción.

El entender los efectos de la radiación ionizante en los cristales mixtos de KCl-KBr:Pb^{2+} no sólo pueden llevar a una mayor comprensión de los halogenuros alcalinos, sino también mejorar el conocimiento de las posibles aplicaciones potenciales en dosimetría que pueden tener. Los efectos de la radiación en sólidos solo puede verse como defectos producidos, y estos defectos pueden ser clasificados como átomos desplazados o bien una configuración electrónica alterada. Por supuesto estas dos formas de daño no son independientes una de otra, pues una configuración electrónica alterada afectará la posición de átomos vecinos y viceversa, por consiguiente, es necesario lograr una mayor comprensión de los defectos en estos cristales mixtos para apreciar cuales propiedades son afectadas cuando ellos son expuestos a la radiación ionizante. Nuestra principal suposición está en que los defectos puntuales en los que se incluyen vacancias en la red y átomos intersticiales, son los defectos principales producidos por la interacción de la radiación gamma con el cristal y tratamos de correlacionarlos con los cambios en las propiedades ópticas.

En particular un defecto típico en estos cristales mixtos producidos por radiación ionizante es manifestado como centros de color. El efecto de radiación electromagnética es principalmente la excitación del sistema electrónico del sólido, en particular el daño principal de los rayos gamma de un MeV es vía efecto Compton.

El efecto de la coloración puede ser fuertemente influenciado por iones impurezas tales como los iones divalentes que sustituyen al metal monovalente en el halogenuro alcalino (1). Algunas de estas impurezas cambian sus estados de valencia durante la irradiación y pueden complicar la generación de centros F (2). Por consiguiente estas excitaciones producen centros F que pueden dar lugar a cambios en el estado de distribución de cargas de la impureza.

La excitación electrónica induce una transferencia de energía del electrón a la red que puede llevar a la formación de defectos. Es relativamente fácil producir vacantes e intersticiales en los halogenuros alcalinos por rayos gamma, y con luz ultravioleta de energía cercana a la banda de 5-10 eV.

Además de la producción de daño en el cristal hay varios procesos iónicos que son notablemente influenciados por la excitación electrónica.

Los datos experimentales obtenidos de la termoluminiscencia debido a la interacción de gammas con el cristal halogenuro alcalino se ponen en correlación con la producción de centros F. A pesar que los datos experimentales con luz UV para producir centros de color no son abundantes como aquéllos con gammas o rayos X, pero podría ser interesante compararlos.

El objetivo de este trabajo es analizar la correlación entre los defectos generados y la termoluminiscencia en la irradiación de un monocristal mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ impurificado. También enfocamos nuestra atención sobre el comportamiento de la impureza Pb^{2+} usando cristales que contienen diferentes proporciones de halógeno.

Procedimiento experimental.

Los experimentos se llevaron al cabo en cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ crecidos en el laboratorio. Se usaron cuatro proporciones: $x = 2, 50, 65$ y 85% para el KCl. Se usó el Pb^{2+}

como impureza. La concentración del Pb^{2+} fue entre 30 y 40 ppm en todos los cristales. La concentración para cada cristal fue medida por el coeficiente de absorción de la banda A del Pb^{2+} . La posición de la banda A del Pb^{2+} depende de la concentración de los diferentes halógenos en la mezcla. Los cristales mixtos fueron horneados para eliminar cualquier otra señal y asegurar una mejor reproducibilidad. Los cristales fueron calentados a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Enseguida se templaron sobre una placa de cobre a temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$) antes de ser irradiados. Las irradiaciones se llevaron al cabo con fuentes de ^{60}Co de un Gammacell 200. La razón de dosis usada fue 60 Gy/h . El intervalo de dosis fue entre 2.2 a 130 Gy. El régimen de temperatura de las irradiaciones fue temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los cristales fueron irradiados siempre de la misma cara del cristal. El daño fue medido por el coeficiente de la banda F de absorción.

La respuesta a la irradiación con rayos gamma fue medida usando termoluminiscencia. La señal TL se guardó en un equipo lector Harshaw 3500 asociado a una computadora. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una razón de calentamiento de 2 grados por segundo, en una atmósfera de nitrógeno. La calibración fue llevada al cabo usando dosímetros comerciales estándares, LiF:Mg,Ti bajo las mismas condiciones. Al menos dos mediciones se tomaron para cada lectura.

Resultados y discusión.

Para las cuatro concentraciones usadas de la mezcla $\text{KCl}_x\text{-KBr}_{1-x}:\text{Pb}^{2+}$, las emisiones de las curvas de brillo fueron creciendo de manera proporcional con la dosis. Es importante notar que los picos TL dependen de forma relevante de la composición de la mezcla (Figura 1). La curva 1 representa los picos TL para el $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$, situándose el primero en $67.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un hombro del lado derecho alrededor de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. La curva 2 representa la mezcla $\text{KCl}_{15}\text{KBr}_{85}$ esta tiene dos picos, uno se sitúa cercanamente a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el segundo cercano en $116\text{ }^{\circ}\text{C}$. La curva 3 representa la mezcla $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{50}$ en donde la concentración es mitad de ambas redes cristalinas, tiene un pico en $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un hombro del lado izquierdo cercano a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los picos máximos se desplazaron, dependiendo de la mezcla, para $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$ en $67.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, para la composición 15-85 se tuvo en $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que para 50-50 se tuvo en $138\text{ }^{\circ}\text{C}$. La evolución de las curvas de brillo, de los primeros 4 Gy creció rápidamente 10 veces al cabo de 30 Gy. Los máximos de cada mezcla se ubicaron siempre en las mismas temperaturas y con una fuerte emisión. Para el caso del $\text{KBr}:\text{Pb}^{2+}$ el desarrollo de las emisiones fue de 8 veces en el rango de 4 a 30 Gy. En la Figura 1, en el gráfico de abajo, muestra el área bajo las curvas de brillo en función de la dosis. Se puede notar que existe una dependencia lineal respecto a la dosis hasta 80 Gy en la mezcla 50-50. En el caso del KBr impurificado con plomo también existe una dependencia lineal hasta 18 Gy. Al aumentar la cantidad de Br^- en el mixto, $\text{KCl}_{15}\text{KBr}_{85}$ la respuesta lineal a la dosis es notoriamente mayor y llegó a 50 Gy. Sin embargo al decrecer el Br^- y al aumentar el halógeno, la relación lineal se ve disminuida hasta 35 Gy.

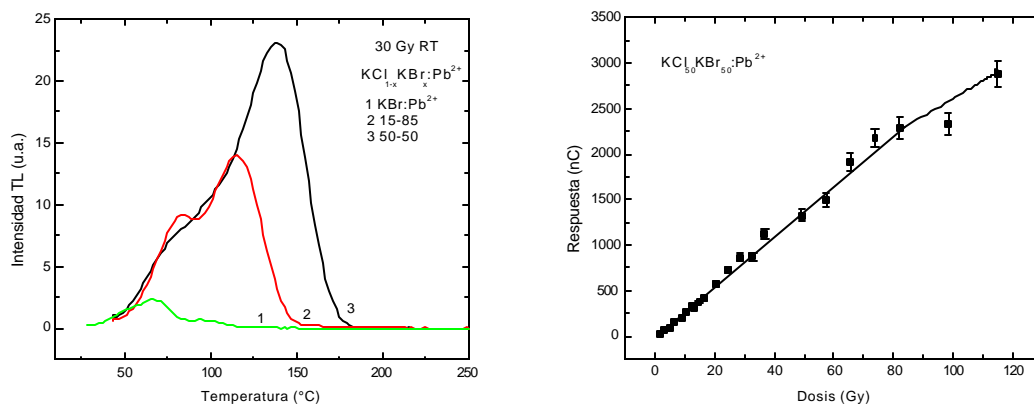


Figura 1. Emisiones TL del KBr-KCl impurificado con Pb divalente, y respuesta termoluminiscente del cristal a la exposición gamma.

Por otro lado, la posición del máximo de la banda F depende de la concentración de la mezcla; viene siendo cercano a 540 nm para un cristal que tiene mayoritariamente Cl⁻ y cercano a 620 nm cuando tiene mayoritariamente Br⁻. Esta relación está de acuerdo con el incremento de Br⁻ en el cloruro de potasio.

La contribución más relevante de los dipolos V-I es la estabilización del proceso del par generado F-H. Este efecto es el responsable de la curva de coloración. Los iones de halógenos pueden contribuir via sus estructuras electrónicas (excitones atrapados) a la generación del par F-H. En el caso de los cristales mixtos, este aparecería todavía que es del tipo halógeno intersticial, a pesar de los detalles de estos todavía no ha sido completamente identificado. Este escenario llama la atención hacia la primera etapa de la formación de centros F y sobre los detalles del proceso responsable.

A pesar que la producción de los centros F fue independiente de la cantidad de Pb²⁺ (4), el cual no es el caso en resultados obtenidos anteriormente con KBr (3) donde la coloración cambió con pequeñas diferencias en la concentración de impurezas.

Sin embargo, el cambio en el comportamiento de la termoluminiscencia en las mezclas de los mixtos puede atribuirse en principio a que los dipolos de la impureza pueden sufrir agregación durante la irradiación con rayos gamma. Otra causa de la variación viene de la dependencia del desatrapamiento en función de la proporción de la mezcla de los iones de halógeno en el cristal. Más tarde influirá decisivamente en la generación de los centros F y la emisión termoluminiscente.

En la composición KCl₈KBr₂ se muestran dos emisiones (Figura 2), una en 243 °C y otra en 285 °C, sin embargo es claro que la impureza Pb²⁺ no participa directamente en la emisión. La impureza emite de forma intrínseca, emitiendo el halógeno. Similarmente sucede al invertir la composición, KCl₂KBr₈ impurificado, donde las emisiones ocurren entre 77 °C y 252 °C ahora por parte del Br⁻.

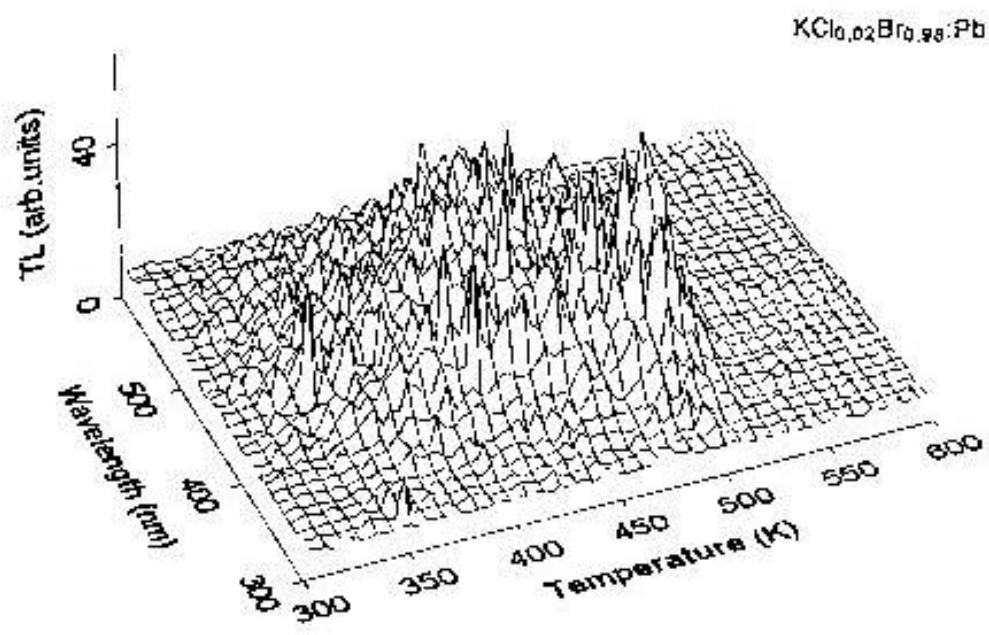
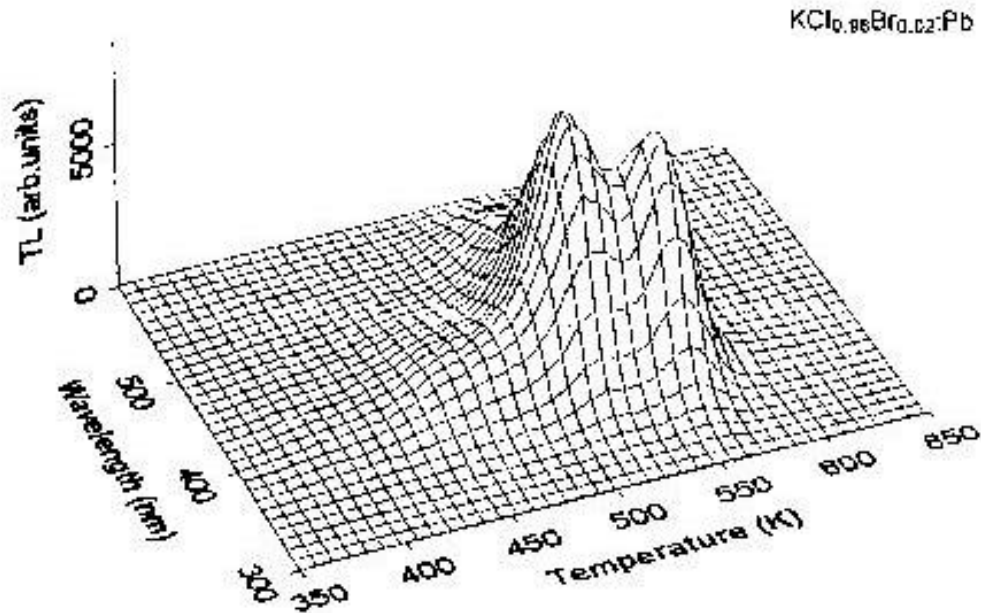


Figura 2. Emisión termoluminiscente del mixto $\text{KCl}_{1-x}\text{-KBr}_x:\text{Pb}$ divalente, con $x = 2$ y 98.

Los cristales también fueron irradiados con luz UV a diferentes tiempos, aunque la producción de defectos no fueron detectados, creemos que fue debido al calentamiento de los cristales durante la irradiación, con la posibilidad de que se blanquearon al mismo tiempo que se producían los defectos. Se requiere más trabajo experimental para aclarar este problema. Sin embargo esto hace posible adelantar alguna característica principal de los efectos de la radiación ionizante.

Comentario final.

A pesar de los experimentos con TL en cristales mixtos de halogenuros alcalinos produjeron curvas de brillo interesantes después de la irradiación a temperatura ambiente ellas son complejas, y con el fin de establecer un modelo capaz que considere la recombinación sugerida del centro F, se requiere también más trabajo con mayor dosis. Por lo visto, nuestra interpretación del proceso de recombinación de cargas es el principal contribuyente de la TL, las curvas de brillo de los cristales mixtos de halogenuros alcalinos están correlacionados con las curvas de coloración de mayor dosis y mayor concentración de la mezcla. Uno de los resultados que sorprende es la independencia de los centros F con la concentración del plomo. Creemos que el plomo está jugando un papel importante en la estabilización del daño y no debe minimizarse, por lo que sería conveniente realizar otras investigaciones con distintas concentraciones de plomo. En el caso de un sistema más simple donde solo hay una red, la matriz de NaCl dopado con Pb^{2+} se encontró que la impureza del plomo sufría agregación y presentaba un cambio rápido en la valencia $2+$ del plomo y esta a su vez influía sobre el comportamiento del mecanismo primario de la formación de los centros F (5).

Debido al hecho que los centros F y las curvas de brillo varían paralelamente, es posible sugerir que los picos de emisión de las curvas de brillo pueden provenir de la liberación o difusión térmica de los huecos de distintos tipos de trampas, recombinándose con electrones en los centros F.

A pesar de que nuestra interpretación ha sido basada en la recombinación de los centros F involucrados en la producción de la termoluminiscencia, los detalles de esta relación no han sido completamente identificadas.

El uso potencial de estos cristales como detectores de radiación ionizante se muestra de la evidencia que estos cristales de halogenuros alcalinos mixtos tienen un desarrollo lineal como una función de la dosis para un amplio rango de dosis bajas, además su señal TL es intensa y varía conforme a la dosis. El blanqueo de la banda F de la primera etapa de la curva de coloración debió decrecer en la misma proporción que la emisión de las curvas de brillo, esto sugiere que nuestra idea de cómo entender las curvas de brillo es en términos de los pares F-H.

Referencias.

1. Ramos S., Murrieta H., Aguilar M., and Rubio J. Dose Dependence of First Stage Coloration of NaCl Doped with Divalent Impurities. *Radiation Effects Letters*, 68, 176 (1983)
2. Ramos S., Hernández J., Murrieta H., and Rubio J. First Stage Coloration Alkali Halides Doped with M^{2+} Impurities that Change Their Valence State by Irradiation. *Solid State Communications*, 56, 435, (1985).

3. Medrano P C., Ramos B. S., Hernandez A. J., Murrieta S.H., Zaldo C. and Rubio O.J. Influence of Radiation Intensity and Lead Concentration in the Room Temperature Coloring of KBr. *Phys. Rev. B*, 32 (10), 6837-6844 (1985).
4. E.Cruz Z, A.Negrón, A.Ramos A, S.Ramos B, J.Hernández A, F. Jaque, H.Murrieta S. Gamma Coloration of Mixed Crystals of KCl-KBr Doped with Pb^{2+} . *Rad. Phys. Chem.*61, 443-444 (2001)
5. S.Ramos B, E.Cruz Z, J.M.Hernández, H.Murrieta S. *Rad. Phys. Chem.*52, 1-6, 643 (1998)